

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : **2004-026625**

(43) Date of publication of application : **29.01.2004**

(51) Int.CI.

C01G 1/00
C01G 29/00
H01B 12/06
H01B 13/00
H01L 39/22
H01L 39/24

(21) Application number : **2002-334079**

(71) Applicant : **DOWA MINING CO LTD
CENTRAL RES INST OF ELECTRIC
POWER IND**

(22) Date of filing : **18.11.2002**

(72) Inventor : **KOJIMA MASAHIRO
KAWAHARA MASAKAZU
ICHIKAWA MICHIHARU
KADO HIROYUKI
SHIBUYA MASATOYO**

(30) Priority

Priority number : **2001358298
2002 227440**

Priority date : **22.11.2001
26.08.2002**

Priority country : **JP**

US

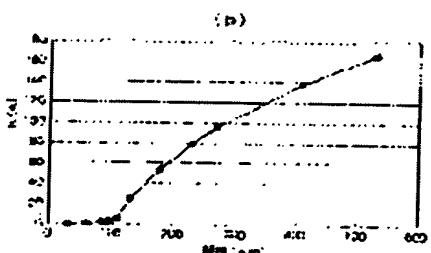
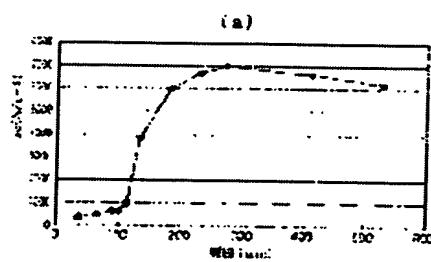
(54) THICK FILM OF OXIDE SUPERCONDUCTOR AND METHOD FOR MANUFACTURE THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thick film of an oxide superconductor which is formed on the surface of a substrate or a base body and has high J_c and I_c .

SOLUTION: The thick film of the oxide superconductor having high J_c and I_c and a film thickness of $\geq 130 \mu\text{m}$ is prepared by weighing and mixing prescribed amounts of raw materials containing respective elements Bi, Pb, Sr, Ca, and Cu, and adding an organic binder and organic vehicle to the raw materials after steps of calcining, pulverizing, and drying to prepare a (Bi, Pb)

$2+\alpha\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ superconductive paste, applying the paste to the surface of the substrate or the base body to a thickness of $\geq 260 \mu\text{m}$, and after drying it first subjecting the coating to firing for 100 hours at 835 to 840° C., then to pressurizing and further to firing for 100 hours at 835 to 840° C.



LEGAL STATUS

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of request for examination] 16.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is the thick film of the oxides superconductors containing Bi, Pb, Sr, calcium, and Cu which are formed in the front face of a substrate or a base,

The oxides-superconductors thick film characterized by the thickness of said thick film being 130 micrometers or more.

[Claim 2]

It is the thick film of the oxides superconductors containing Bi, Pb, Sr, calcium, and Cu which apply oxide superconductivity composition powder to the front face of a substrate or a base, calcinate this, and are formed,

The oxides-superconductors thick film with which more than 30wt% of Pb contained into the oxide superconductivity composition powder applied in the first half is characterized by being held in said thick film.

[Claim 3]

It is the thick film of the oxides superconductors containing Bi, Pb, Sr, calcium, and Cu which are formed in the front face of a substrate or a base,

The oxide superconductivity composition powder which has the mole ratio of

Bi:Pb:Sr:calcium:Cu=1.85:0.35:1.90:2.05:3.05 850 degrees C, After calcinating for 100 hours, 3t /is compressed by the pressure of 2 cm using CIP. The bulk object of the oxide superconductivity object which calcinates for 100 hours and contains 850 more degree C (however, $0 < a < 0.5$) of $2(Bi, Pb) + aSr2calcium2Cu3Oz(es)$ is prepared. By EPMA When the signal strength of Pb contained in the bulk object core is measured and the signal strength is standardized with 1,

The oxides-superconductors thick film characterized by the relative intensity of the signal of Pb at the time of measuring the signal strength of Pb contained in said thick film of the surface right above of said substrate or a base by EPMA being 0.67 or more.

[Claim 4]

The oxide superconductivity structure characterized by forming the oxides-superconductors thick film of a publication in the front face of a substrate or a base at either of claims 1-3.

[Claim 5]

It is the manufacture approach of the thick film of the oxides superconductors containing Bi, Pb, Sr, calcium, and Cu which are formed in the front face of a substrate or a base,

The manufacture approach of the oxides-superconductors thick film characterized by applying an oxides-superconductors paste to the front face of said substrate or a base so that it may become thickness 260 micrometers or more, and calcinating with the burning temperature of 830-850 degrees C in case said thick film is produced.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the thick film and its manufacture approach of the oxides superconductors containing Bi, Pb, Sr, calcium, and Cu which have high critical current density.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Various application products are devised by forming oxides superconductors in oxide substrates, such as MgO, an alumina, and YSZ, or an oxide base, and a list in the shape of film, and operating them as a metal substrate or metal bases, such as Ag, Au, Pt, and nickel.

After adding the organic binder suitable as an approach of forming these oxides superconductors in the shape of film for the oxide superconductivity composition powder which is oxide superconductivity object powder and making it the shape of a paste, using screen printing, a doctor blade method, a spray method, etc., it applies to the front face of said substrate or a base, it calcinates, and the technique in which the thick film of the oxides superconductors of the polycrystalline substance is made to form is tried.

[0003]

It is thought that the technique in which the thick film of these oxides superconductors is made to form is very cheap and more advantageous than not needing the large-scale and expensive equipment which needs the high vacuum system represented by an expensive single crystal substrate, PVD, CVD, etc. in respect of a manufacturing cost, and is the technique nearest to utilization.

Conventionally, as an oxides-superconductors ingredient in which this thick film is made to form, the YBCO system which has the presentation of $Y_1Ba_2Cu_3O_x$, Bi2212 system which has the presentation of $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$, and Bi2223 system which has the presentation of $2(Bi, Pb)$

$+aSr_2Ca_2Cu_3O_z$ (however, $0 < a < 0.5$ is the same the general following.) have mainly been tried.

When applying the thick film of oxides superconductors to a practical product here, as for critical current density (it is hereafter indicated as J_c), two or more $3,500 \text{ A/cm}^{**}$ is called for in liquid nitrogen temperature.

From this viewpoint, the Prior art of the oxides superconductors mentioned above is explained briefly.

[0004]

For example, in liquid nitrogen temperature, as for the oxides-superconductors thick film (it is hereafter indicated as a thick film.) containing $Y_1Ba_2Cu_3O_x$, hundreds A/cm^2 is obtained as J_c . About the critical current value (it is hereafter indicated as I_c), about several A are obtained by the thick-film sample with a width of face [of 5mm], and a thickness of 100 micrometers.

However, since crystal orientation cannot gather easily when the thick film of oxides superconductors, i.e., the gestalt of the polycrystalline substance, is taken, $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ is difficult to obtain J_c more than the above.

[0005]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Moreover, for example, the thick film containing $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{calcium}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ is a promising ingredient -- in liquid nitrogen temperature, 6000 A/cm^2 is obtained as J_c , and about ten to 15 \AA is obtained about I_c by the thick-film sample with a width of face [of 5mm], and a thickness of 50 micrometers .

However, if this ingredient thickens sample thickness in order to obtain higher I_c , a superconduction property will fall rapidly. Consequently, the more it thickens thickness, even if the value of J_c equalized as the whole thick film falls, for example, produces a thick film with a width of face [of 5mm], and a thickness of 100 micrometers , I_c is about 20A and, the more will fall up to about 4000 A/cm^2 by J_c . And even if it thickens more than this and thickness, I_c will not become large in proportion to it, but a fall of J_c equalized conversely will be enhanced.

[0006]

Moreover, a thick-film sample with a thickness of 100 micrometers is manufactured the place to current, in liquid nitrogen temperature, about several A are obtained by hundreds A/cm^2 as J_c , and, as for the thick film containing $2(\text{Bi}, \text{Pb})+\text{aSr}_2\text{calcium}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, they are acquired by the sample with a width of face of 5mm as I_c , for example. However, J_c which this thick film shows is about [of the value expected from the value of J_c which the bulk object containing same $(\text{Bi}, \text{Pb})_2+\text{aSr}_2\text{calcium}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ has] $1/10$. Furthermore, if thickness of a thick film is made thick to 100 micrometers or more in order to obtain higher I_c , since oxides superconductors will separate from the front face of a substrate or a base in the case of said baking, difficult ** of the oxides superconductors containing $2(\text{Bi}, \text{Pb})+\text{aSr}_2\text{calcium}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ is carried out as a charge of thick-film material.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

The technical problem which this invention tends to solve from an above-mentioned situation is offering the thick film and its manufacture approach of the oxides superconductors which have high J_c and high I_c .

[0008]

[Means for Solving the Problem]

The 1st means for solving a technical problem concerning this invention is the thick film of the oxides superconductors containing Bi , Pb , Sr , calcium, and Cu which are formed in the front face of a substrate or a base,

It is the oxides-superconductors thick film characterized by the thickness of said thick film being 130 micrometers or more.

[0009]

J_c and I_c which a thick film has were able to be greatly raised by setting to 130 micrometers or more thickness of the thick film of the oxides superconductors containing Bi , Pb , Sr , calcium, and Cu which are formed in the front face of a substrate or a base.

[0010]

It is the thick film of the oxides superconductors containing Bi , Pb , Sr , calcium, and Cu which the 2nd means applies oxide superconductivity composition powder to the front face of a substrate or a base, calcinate this, and are formed,

More than 30wt\% of Pb contained into the oxide superconductivity composition powder applied in the first half is the oxides-superconductors thick film characterized by being held in said thick film.

[0011]

Having the above-mentioned configuration, the thick film of the oxides superconductors containing Bi , Pb , Sr , calcium, and Cu which are formed in the front face of a substrate or a base had high J_c and high I_c .

[0012]

The 3rd means is the thick film of the oxides superconductors containing Bi , Pb , Sr , calcium, and Cu which are formed in the front face of a substrate or a base,

The oxide superconductivity composition powder which has the mole ratio of $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{calcium}:\text{Cu}=1.85:0.35:1.90:2.05:3.05$ 850 degrees C , After calcinating for 100 hours, 3t /is compressed by the pressure of 2 cm using CIP. The bulk object of the oxide superconductivity object

THIS PAGE BLANK (USPTO)

which calcinates for 100 hours and contains 850 more degree C (however, $0 < a < 0.5$) of $2(\text{Bi}, \text{Pb}) + a\text{Sr}_2\text{calcium}_2\text{Cu}_3\text{O}_z(\text{es})$ is prepared. By EPMA When the signal strength of Pb contained in the bulk object core is measured and the signal strength is standardized with 1,

It is the oxides-superconductors thick film characterized by the relative intensity of the signal of Pb at the time of measuring the signal strength of Pb contained in said thick film of the surface right above of said substrate or a base by EPMA being 0.67 or more.

[0013]

Having the above-mentioned configuration, the thick film of the oxides superconductors containing Bi, Pb, Sr, calcium, and Cu which are formed in the front face of a substrate or a base had high J_c and high I_c .

[0014]

The 4th means is the oxide superconductivity structure characterized by forming the oxides-superconductors thick film of a publication in the front face of a substrate or a base at either of the 1st to 3rd means.

[0015]

By the above-mentioned configuration, the oxide superconductivity structure which has high J_c and high I_c was able to be obtained with the cheap manufacturing cost.

[0016]

The 5th means is the manufacture approach of the thick film of the oxides superconductors containing Bi, Pb, Sr, calcium, and Cu which are formed in the front face of a substrate or a base, In case said thick film is produced, it is the manufacture approach of the oxides-superconductors thick film characterized by applying an oxides-superconductors paste to the front face of said substrate or a base so that it may become thickness 260 micrometers or more, and calcinating with the burning temperature of 830-850 degrees C.

[0017]

By taking the above-mentioned manufacture approach, the thick film of the oxides superconductors containing Bi, Pb, Sr, calcium, and Cu which have the thickness beyond 130mmmicro can be manufactured.

[0018]

[Embodiment of the Invention]

In order to obtain the thick film of the oxides superconductors which have high J_c and I_c , after this invention person prepared the oxide superconductivity composition powder containing Bi, Pb, Sr, calcium, and Cu, added the organic binder and the solvent and made it the shape of a paste, he applied to the front face of a substrate or a base, and considered relation between the burning temperature of the applied paste, and peeling by the front face of a substrate or a base. Consequently, when calcinated at the temperature exceeding 850 degrees C currently performed conventionally, since the rate of crystal growth of $2(\text{Bi}, \text{Pb}) + a\text{Sr}_2\text{calcium}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ was large, it solved that growth in the substrate and the direction of a substrate front face of a thick film advanced rapidly, consequently peeling by the front face of a substrate or a base was caused.

[0019]

Then, the result of having repeated trial-and-error in order that this invention person might control above-mentioned peeling, $(\text{Bi}, \text{Pb}) A 2 + a\text{Sr}_2\text{calcium}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ thick film 830-850 degrees C by [which is temperature lower than the conventional burning temperature] calcinating in 835-840 degrees C more preferably Even if it formed the thick film 130 micrometers or more on the front face of a substrate or a base, it found out that J_c and I_c of about [that peeling does not occur] and a thick film increased greatly.

[0020]

Hereafter, the thick film which calcinated the paste (it is hereafter indicated as a superconduction paste.) of the oxide superconductivity composition powder containing Bi, Pb, Sr, calcium, and Cu which were applied to the front face of a substrate or a base, and was obtained is explained as an example as an example of the thick film of the oxides superconductors containing Bi, Pb, Sr, calcium, and Cu.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0021]

Weighing capacity is carried out and the various powder of Bi 2O₃, and PbO, SrCO₃, CaCO₃ and CuO is mixed so that it may become a desired mole ratio. At this time, CaO or calcium (OH)₂ is sufficient as CaCO₃. Moreover, the raw material prepared so that it might become the mole ratio of a request of each element of Bi, Pb, Sr, calcium, and Cu with a wet coprecipitation method etc. may be used.

Next, temporary quenching of this mixed powder is carried out, and temporary-quenching powder is obtained. Temporary-quenching conditions are 750 degrees C - 850 degrees C more preferably than 600 degrees C - 1000 degrees C, and are 3 hours - 50 hours.

Next, the above-mentioned temporary-quenching powder is put into a ceramic spot with organic solvents, such as a zirconia ball and toluene, and ball grinding is performed. While grinding temporary-quenching powder finely and raising homogeneity by this actuation, the thermal reactivity of temporary-quenching powder can be raised in the following baking process.

[0022]

The temporary-quenching powder of the shape of a slurry which ball grinding ended is dried with a dryer.

Next, ball grinding which mentioned above the temporary-quenching powder after desiccation after baking on 750-850 degrees C and the baking conditions of 3 - 50 hours was performed, and repeat superconduction composition powder was prepared for this "baking-ball grinding-desiccation" 1 - 5 times (preferably 2 - 3 times) after that.

The prepared superconduction composition powder was mixed with the proper organic binder and the organic vehicle, and the superconduction paste was obtained by kneading using 3 rollers etc.

[0023]

It calcinated, after making the front face of a substrate or a base apply and dry the obtained superconduction paste by various kinds of thickness, and it considered as the thick-film sample of oxides superconductors.

Since the thickness of a thick-film sample is set in general to one half of the thickness of the applied superconduction paste, for obtaining thickness (about 260 micrometers and 530 micrometers), it should just apply a superconduction paste by the thickness of about 1060 micrometers for obtaining 130-micrometer thickness, for example.

Baking conditions are 835-840 degrees C more preferably the burning temperature of 830-850 degrees C, and firing time was made into 50 - 100 hours.

To the thick-film sample after baking, 2-3t /was compressed by the pressure of 2 cm using CIP (cold isostatic press) equipment. This is for carrying out orientation so that the a-b plane to which supercurrent tends to flow the plate crystal of 2(Bi, Pb)+aSr2calcium2Cu3Oz generated by baking may be arranged in the energization direction.

835-840 degrees C and firing time calcinated again the thick-film sample after pressurization / compression more preferably the burning temperature of 830-850 degrees C in 50 - 100 hours.

[0024]

Then, even if it was the thick-film sample which has thickness 100 micrometers or more, it became possible to prepare to the thick-film sample which does not cause peeling from the front face of a substrate or a base after baking, and has about 1000 micrometers of thickness.

Consequently, 11 kinds of 2(Bi, Pb)+aSr2calcium2Cu3Oz thick-film samples which have 30-530 micrometers of thickness in the gestalt of this operation were prepared.

[0025]

Jc of the superconduction property which 11 kinds of this thick-film sample showed, and Ic are explained referring to drawing 1 , drawing 2 (a), and (b).

Drawing 1 is a table showing the measurement result of the thickness of 11 kinds of thick-film samples, and Jc and Ic. Drawing 2 (a) It is the graph by which took Jc (A/cm²) of a thick-film sample for the result of drawing 1 along the axis of ordinate, and the thickness (micrometer) after baking of a thick-film sample was taken and shown on the axis of abscissa, and drawing 2 (b) is the graph by which took Ic (A) of a thick-film sample for the result of drawing 1 along the axis of ordinate, and the thickness

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(micrometer) of a thick-film sample was taken and shown on the axis of abscissa.

In addition, J_c of a thick-film sample and I_c measurement were performed by computing J_c from the cross section of I_c which used the silver paste for the thick-film sample, prepared the electrode, cooled to 77K by liquid nitrogen, measured I_c by 4 terminal method (electrization), and then was measured, and a sample.

[0026]

When the thickness of the thick film formed in the front face of a substrate or a base is 110 micrometers or less so that more clearly than drawing 1 and drawing 2 (a), although J_c of a thick-film sample is increased gradually with the increment in thickness, the value is about two 1000 A/cm in about two 400 A/cm and 110 micrometers at 30 micrometers. However, if thickness becomes thick from this, the value of J_c increases sharply, and about two 3850 A/cm will be reached in 130 micrometers, and it will reach about two 7000 A/cm in 270 micrometers.

Although the increment in J_c was not seen but the gradual decrease inclination was rather seen even if thickness became thick more than this, 6200 A/cm² was shown also in 530 micrometers of thickness.

[0027]

On the other hand, when the thickness of a thick film is 110 micrometers or less, it increases gradually with the increment in thickness and I_c of a thick-film sample is about 5.5A about 0.6A and in 110 micrometers at 30 micrometers, so that more clearly than drawing 1 and drawing 2 (b). However, when thickness became thick from this, it increased sharply, it reached to about 25A in 130 micrometers, and it reached about 95A in 270 micrometers, and the value of I_c continued the increment with the increment in thickness further, and reached about 165A in 530 micrometers.

[0028]

Next, quantitative analysis by ICP was carried out about Pb concentration which chooses six kinds of thick-film samples, 85 micrometers of thickness, 110 micrometers, 130 micrometers, 180 micrometers, 270 micrometers, and 530 micrometers, removes and extracts the thick film from 11 kinds of prepared thick-film samples, and is contained in a thick film, and quantitative analysis by ICP was carried out also about Pb concentration of the superconduction composition powder used for coincidence as a superconduction paste.

This result is explained referring to drawing 8 .

Drawing 8 is the graph which was computed from Pb concentration of the superconduction composition powder used for the axis of ordinate as a superconduction paste, and Pb concentration contained in a thick-film sample and which took the maintenance rate of Pb from superconduction composition powder to the inside of a thick-film sample, and took the thickness value of a thick-film sample along the axis of abscissa.

[0029]

From drawing 8 , when the thickness value of a thick-film sample was 110 micrometers or less, it became clear that the maintenance percentage of Pb was less than 20%. On the other hand, when a thickness value was 130 micrometers, the maintenance rate of Pb exceeded 30% and it became clear that the maintenance rate of Pb also increased with the increment in a thickness value after that.

[0030]

Furthermore, line analysis of the direction of thickness was performed about Pb concentration contained in a thick film using EPMA to six kinds of thick-film samples, 85 micrometers of thickness, 110 micrometers, 130 micrometers, 180 micrometers, 270 micrometers, and 530 micrometers.

This result is explained referring to drawing 3 .

Drawing 3 is the graph by which took the relative intensity of the signal of Pb contained in an axis of ordinate in the direction of thickness of a thick-film sample, and the location of the direction of thickness in a thick-film sample was shown on the axis of abscissa.

Here, it asked for the relative intensity of said signal of Pb by the following approaches.

[0031]

First, weighing capacity was carried out, it mixed and each powder of Bi 2O₃, and PbO, SrCO₃, CaCO₃ and CuO was used as mixed powder so that it might become the mole ratio of 1.85:0.35:1.90:2.05:3.05.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Under the atmospheric-air ambient atmosphere, 780 degrees C, temporary quenching of this mixed powder was carried out for 10 hours, and it was used as temporary-quenching powder.

It put into the ceramic spot with both this temporary-quenching powder, the zirconia ball as grinding media, and the toluene as a solvent, and it set to the rotation base, ball grinding was performed, and the temporary-quenching powder of the shape of a slurry which ball grinding ended was dried with the dryer.

Again, under the atmospheric-air ambient atmosphere, 780 degrees C, after calcinating the temporary-quenching powder which this desiccation completed for 10 hours, ball grinding was carried out and it was dried. In addition, grinding conditions and desiccation conditions were performed on these 1st conditions.

And the line obtained superconduction composition powder for a series of actuation of this "baking-grinding-desiccation" 3 times.

[0032]

The bulk object of an oxide superconductivity object with a diameter [of 25mm] and a thickness of 1.5mm which compresses it by the pressure of 2 cm³t /using CIP after calcinating 850 degrees C of superconduction composition powder obtained at the above-mentioned process for 100 hours, calcinates 850 more degrees C for 100 hours, and has the presentation of 2(Bi, Pb)+aSr₂Ca₂Cu₃O₇ was prepared. An example of this bulk object showed consistency about 5.1 g/cm³, and Jc about 5000 A/cm³.

The signal strength of Pb contained in said bulk object core is measured by EPMA, and the signal strength is standardized with 1.

On the other hand, in the thick-film sample, the location of the surface right above of a substrate or a base was set to 0 micrometer, and the location in a thick film was shown with the distance from there to a thick-film front face, and the signal strength of Pb contained in each of that location was measured by EPMA, and it computed and asked for relative intensity with the signal strength of said standardized bulk object.

In addition, in order to make in agreement the Measuring condition in EPMA measurement with said bulk object and said thick-film sample, as for both samples, measuring to coincidence is desirable.

Furthermore, in drawing 3, a 130-micrometer sample is a thick line, the 180-micrometer sample was the Taichi point chain line, the sample of 85 micrometers of thickness is a continuous line among said thick-film samples, and the thick dashed line showed [a 110-micrometer sample is a broken line and / a 270-micrometer sample is ***** and] the 530-micrometer sample.

[0033]

In the case of the thin thick-film sample of thickness, also not only in the front face of a thick film but in the deep part nearest to the front face of a substrate or a base, it became clear that the signal strength of Pb was falling so that more clearly than the result of drawing 3.

For example, in the case of the thick-film sample of 85 micrometers of thickness, even place [where the signal strength of Pb is the highest], it was 0.26, and in the case of the thick-film sample of 110 micrometers of thickness, even place [where the signal strength of Pb is the highest], it was 0.38.

[0034]

On the other hand, in the case of the thick thick-film sample of thickness, in the deep part near the front face of a substrate or a base, even if the signal strength of Pb is not only high, but it went to the thick-film front face, it became clear that the fall of the signal strength of Pb is also loose.

For example, in the case of the thick-film sample of 130 micrometers of thickness, the signal strength of Pb is right above [substrate], is 0.67 [highest] and is maintaining the signal strength of about 0.55 Pb to about 65 micrometers. In the case of the thick-film sample of 180 micrometers of thickness, the signal strength of Pb is 0.78 in the highest place, and is maintaining the signal strength of about 0.75 Pb to about 120 micrometers. In the case of the thick-film sample of 270 micrometers of thickness, the signal strength of Pb is 0.9 in the highest place, and is maintaining the signal strength of about 0.75 Pb to about 220 micrometers. In the case of the thick-film sample of 530 micrometers of thickness, the signal strength of Pb is 0.97 in the highest place, and is maintaining the signal strength of about 0.7 Pb to about

THIS PAGE BLANK (USPTO)

500 micrometers.

[0035]

In addition, although the signal strength of Cu was also measured in parallel to the signal strength of Pb in each above-mentioned thick-film sample, the signal strength of Cu showed almost fixed signal strength covering each location of each thick-film sample.

[0036]

It became clear that extent in which Pb is lost was stopped as extent in which Pb is lost at the time of baking was large and thickness became thick from the above thing so that the thickness of a thick-film sample was thin. That is, it is thought by suppressing volatilization of Pb from a thick-film sample front face as the thickness of a thick-film sample becomes thick, and suppressing the presentation gap resulting from Pb which has big effect on a superconduction property having been lost that J_c and I_c of a thick-film sample increased sharply.

[0037]

Furthermore, the 830-850-degree C baking conditions aiming at peeling suppression [front face / the substrate of a thick film or / of a base] were also effective at the beginning in the semantics of reducing the thermal activity of Pb in the viewpoint of controlling Pb being lost by vaporization. And when the effectiveness of reducing this thermal activity of Pb, and the effectiveness which thickens thickness act in multiplication, it is thought that it controlled that Pb was lost by vaporization and the presentation gap from a superconduction presentation is controlled from the thick film.

[0038]

Consequently, although J_c was able to obtain two or more 3800 A/cm and I_c was able to obtain the thick film more than 25A, these thick films can be applied to applications various as a practical oxides-superconductors thick film, and the oxide superconductivity structure by which this oxides-superconductors thick film is formed in the front face of a substrate or a base is considered [that it is applicable to the application of a current lead, magnetic shielding, etc., and].

[0039]

Hereafter, based on an example, this invention is further explained to a detail.

(Example)

Weighing capacity was carried out, it mixed and each powder of Bi_2O_3 , and PbO , $SrCO_3$, $CaCO_3$ and CuO was used as mixed powder so that it might become the mole ratio of 1.85:0.35:1.90:2.05:3.05.

Under the atmospheric-air ambient atmosphere, 780 degrees C, temporary quenching of this mixed powder was carried out for 10 hours, and it was used as temporary-quenching powder.

It put into the ceramic spot with both this temporary-quenching powder, the zirconia ball as grinding media, and the toluene as a solvent, and it set to the rotation base, ball grinding was performed, and the temporary-quenching powder of the shape of a slurry which ball grinding ended was dried with the dryer.

Again, under the atmospheric-air ambient atmosphere, 780 degrees C, after calcinating the temporary-quenching powder which this desiccation completed for 10 hours, ball grinding was carried out and it was dried. In addition, grinding conditions and desiccation conditions were performed on these 1st conditions.

And the line obtained superconduction composition powder for a series of actuation of this "baking-grinding-desiccation" 3 times.

[0040]

The superconduction paste was prepared by adding dibutyl phthalate as ethyl cellulose and an organic vehicle as an organic binder to the obtained superconduction composition powder, and kneading to it using 3 rollers.

After applying the prepared superconduction paste to the MgO polycrystal substrate with die length of 50mm, a width of face [of 5mm], and a thickness of 1mm by the thickness of 1060 micrometers and drying it, burning temperature of 835-840 degrees C and baking of 100 hours were performed.

Next, 3t /was pressurized by the pressure of 2 cm using CIP to the thick-film sample after baking, then burning temperature of 835-840 degrees C and baking of 100 hours were performed.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Consequently, the thick-film sample of $2+aSr2calcium2Cu3Oz$ which has 530-micrometer thickness (Bi, Pb) was obtained.

[0041]

The silver paste was used for the obtained thick-film sample, the electrode was prepared, it cooled to 77K by liquid nitrogen, and I_c was measured by 4 terminal method (electrization). Next, J_c was computed from the cross section of measured I_c and a sample.

Consequently, I_c of this thick-film sample showed 165A, and J_c showed 6226 A/cm².

[0042]

(Example 1 of a comparison)

After applying the superconduction paste same with having prepared in the example to the MgO polycrystal substrate with die length of 50mm, a width of face [of 5mm], and a thickness of 1mm by the thickness of 180 micrometers like the example and drying it, burning temperature of 835-840 degrees C and baking of 100 hours were performed. Next, $3t$ was pressurized by the pressure of 2 cm using CIP to the thick-film sample after baking, then burning temperature of 835-840 degrees C and baking of 100 hours were performed. Consequently, the thick-film sample of $2+aSr2calcium2Cu3Oz$ which has 90-micrometer thickness (Bi, Pb) was obtained. J_c of the obtained thick-film sample was 700 A/cm², and I_c was 3.15A.

[0043]

Using the superconduction composition powder obtained on the other hand while preparing a superconduction paste, burning temperature of 835-840 degrees C and baking of 100 hours were performed, and 1.5mm in the diameter of 25mm and thickness which have the same raw material presentation as a superconduction paste, and the bulk object sample of consistency about 5.1 g/cm³** were prepared. $J_c(s)$ of this bulk object sample were about 5000 A/cm³.

[0044]

Here, quantitative analysis by ICP was carried out about the concentration of each element which removes and extracts the prepared thick film of a thick-film sample, and is contained in a thick film, and quantitative analysis by ICP was carried out to coincidence also about the concentration of each element in a bulk object sample.

This analysis result is explained referring to drawing 6. However, in the table of drawing 6, the quantum result of the bulk object sample about each element of Bi, Pb, Sr, calcium, and Cu was standardized as 1, and the quantum result of each element in the thick-film sample to it is computed and indicated.

[0045]

From the result of drawing 6, when the thick-film sample was compared with the bulk object sample, it became clear that Pb was conspicuous and was decreasing in a thick-film sample.

[0046]

Next, the line analysis trial of the direction of thickness was performed about Pb concentration in a thick-film sample by EPMA, and the result was shown in drawing 7. In the graph of drawing 7, an axis of ordinate shows the value of the signal strength of Pb in EPMA measurement. An axis of abscissa shows the scan location of an EPMA probe, the location of the interface of a substrate and a thick-film sample is about 43 micrometers, and the location on the front face of a thick film is about 136 micrometers.

[0047]

In the thick-film sample, Pb concentration was [right above / substrate] higher than the result of drawing 7, and it became clear that it was decreasing toward a front face.

[0048]

In a baking process, on the surface of a thick film, Pb is lost by the $2(Bi, Pb)+aSr2calcium2Cu3Oz$ crystal from a near part, and the presentation gap from a superconduction presentation is mainly caused as a result from this drawing 6 and the result of 7 by the thick-film sample of the example of a comparison. And the presentation gap from this superconduction presentation is considered to be the cause that J_c of a thick-film sample falls compared with a bulk object.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0049]

(Example 2 of a comparison)

Weighing capacity was carried out, it mixed and each powder of Bi 2O₃, and SrCO₃, CaCO₃ and CuO was used as mixed powder so that it might become the mole ratio of 2:2:1:2.

Under the atmospheric-air ambient atmosphere, 800 degrees C, temporary quenching of this mixed powder was carried out, and it was used as temporary-quenching powder for 50 hours.

To this temporary-quenching powder, the line obtained the superconduction composition powder of Bi₂Sr₂calcium₁Cu₂O_y for a series of actuation of "baking-grinding-desiccation" 3 times like the example.

The superconduction paste of Bi₂Sr₂calcium₁Cu₂O_y was prepared by kneading the obtained superconduction composition powder like an example.

[0050]

After applying the prepared superconduction paste to six kinds of thickness, 65 micrometers, 130 micrometers, 170 micrometers, 210 micrometers, 260 micrometers, and 390 micrometers, and drying it to a MgO polycrystal substrate with die length of 50mm, a width of face [of 5mm], and a thickness of 1mm, liquation of the burning temperature of 890 degrees C and the baking for 10 minutes be performed and carried out, it cooled slowly over 10 hours to the burning temperature of 800 degrees C further, and the organization be crystallized

Consequently, the thick-film sample of six kinds of Bi₂Sr₂calcium₁Cu₂O(ies) which have thickness (50 micrometers, 100 micrometers, 130 micrometers, 160 micrometers, 200 micrometers, and 300 micrometers) was obtained.

[0051]

Jc and Ic of this thick-film sample were measured like the example.

The result is explained referring to drawing 4 , drawing 5 (a), and (b).

Drawing 4 is a table showing the measurement result of the thickness of six kinds of thick-film samples, and Jc and Ic. Drawing 5 (a) It is the graph by which took Jc (A/cm²) of a thick-film sample for the result of drawing 4 along the axis of ordinate, and the thickness (micrometer) of a thick-film sample was taken and shown on the axis of abscissa, and drawing 5 (b) is the graph by which took Ic (A) of a thick-film sample for the result of drawing 4 along the axis of ordinate, and the thickness (micrometer) of a thick-film sample was taken and shown on the axis of abscissa. In addition, the account of the average of the measurement result in the example of the thick-film sample which starts this invention in drawing 5 (a) and (b) was carried out with the dashed line for the comparison.

[0052]

When the thickness of the thick film formed in the MgO substrate was 50 micrometers so that more clearly than drawing 4 and drawing 5 (a), as for Jc of a thick-film sample, 6000 A/cm² was shown, but the value of Jc decreased rapidly continuously with the increment in thickness, and when thickness was 300 micrometers, Jc of a thick-film sample became 2067 A/cm².

[0053]

On the other hand, although the thickness of a thick film showed 15A in 50 micrometers, it was only increasing gradually with the increment in thickness, and Ic of a thick-film sample was 31A also in 300 micrometers of thickness, so that more clearly than drawing 4 and drawing 5 (b).

[0054]

[Effect of the Invention]

As explained in full detail above, the thick film characterized by being the oxides superconductors which contain Bi, Pb, Sr, calcium, and Cu to the front face of a substrate or a base, and thickness being 130 micrometers or more in order that this invention may obtain the thick film of the oxides superconductors which have high Jc and high Ic was able to be formed, and the thick film of the oxides superconductors which have Jc and Ic which arrive at a practical use field was able to be obtained.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the table having shown the measurement result of the thickness of the thick-film sample concerning this invention, Jc, and Ic.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Drawing 2] It is the graph of the thickness of the thick-film sample concerning this invention, and Jc and Ic.

[Drawing 3] It is the graph which showed the line analysis measurement result of Pb concentration in the direction of thickness of the thick-film sample concerning this invention.

[Drawing 4] It is the table having shown the measurement result of the thickness of the thick-film sample concerning the example of a comparison, Jc, and Ic.

[Drawing 5] It is the graph of the thickness of the thick-film sample concerning the example of a comparison, and Jc and Ic.

[Drawing 6] It is the table having shown the analysis result of the configuration element of a bulk object sample and the thick-film sample concerning a Prior art.

[Drawing 7] It is the graph which showed the line analysis result of the direction of thickness of Pb in the thick-film sample concerning the example of a comparison.

[Drawing 8] It is the graph of the thickness of the thick-film sample concerning this invention, and the maintenance rate of Pb in a thick film.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-26625

(P2004-26625A)

(43) 公開日 平成16年1月29日 (2004.1.29)

(51) Int.Cl.

CO1G 1/00
CO1G 29/00
H01B 12/06
H01B 13/00
H01L 39/22

F 1

CO1G 1/00 S
CO1G 29/00 ZAA
H01B 12/06
H01B 13/00 565D
H01L 39/22 B

テーマコード (参考)

4G047
4G048
4M113
5G321

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-334079 (P2002-334079)
(22) 出願日 平成14年11月18日 (2002.11.18)
(31) 優先権主張番号 10-227,440
(32) 優先日 平成14年8月26日 (2002.8.26)
(33) 優先権主張国 米国(US)
(31) 優先権主張番号 特願2001-358298 (P2001-358298)
(32) 優先日 平成13年11月22日 (2001.11.22)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000224798
同和鉱業株式会社
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
(71) 出願人 000173809
財団法人電力中央研究所
東京都千代田区大手町1丁目6番1号
(74) 代理人 100091362
弁理士 阿仁屋 邦雄
(74) 代理人 100090136
弁理士 油井 達
(74) 代理人 100105256
弁理士 清野 仁
(72) 発明者 小嶋 正大
東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内

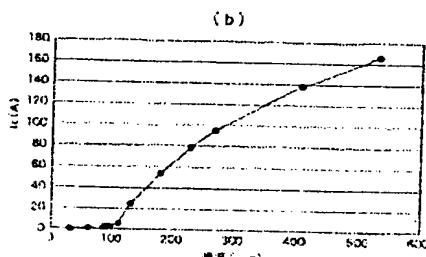
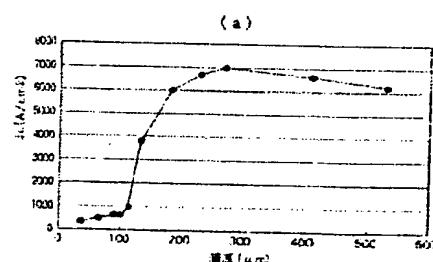
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導体厚膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基板または基体の表面に形成され高い J_c と I_c とを有する酸化物超電導体の厚膜と、その製造方法とを提供する。

【解決手段】 B_i 、 Pb 、 Sr 、 Ca 、 Cu の各元素を含む原料の所定量を、秤量・混合し仮焼、粉碎、乾燥の工程の後、有機バインダーと有機ビヒクルとを加え (B_i 、 Pb)₂- $Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ 超電導ベーストを調製し、基板または基体の表面へ 260 μm 以上の厚みに塗布し、乾燥した後に、まず温度 835 ~ 840 °C、100 時間の焼成をおこない、次に加圧をおこない、さらに温度 835 ~ 840 °C、100 時間の焼成をおこなうことで、高い J_c と I_c とを有する膜厚 130 μm 以上の酸化物超電導体の厚膜を調製する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板または基体の表面に形成されるBi、Pb、Sr、Ca、Cuを含む酸化物超電導体の厚膜であって、前記厚膜の膜厚が130μm以上であることを特徴とする酸化物超電導体厚膜。

【請求項2】

基板または基体の表面へ酸化物超電導合成粉を塗布し、これを焼成して形成されるBi、Pb、Sr、Ca、Cuを含む酸化物超電導体の厚膜であって、前期塗布された酸化物超電導合成粉に含有されていたPbの30wt%以上が、前記厚膜中に保持されていることを特徴とする酸化物超電導体厚膜。

【請求項3】

基板または基体の表面に形成されるBi、Pb、Sr、Ca、Cuを含む酸化物超電導体の厚膜であって、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.85:0.35:1.90:2.05:3.05のモル比を有する酸化物超電導合成粉を850℃、100時間焼成した後、CI-Pを用いて3トン/cm²の圧力で圧縮し、さらに850℃、100時間焼成して(Bi、Pb)_{2+a}Sr₂Ca₂Cu₃O_z (但し、0<a<0.5)を含む酸化物超電導体のバルク体を調製し、EPMAにより、そのバルク体中心部に含まれるPbの信号強度を測定し、その信号強度を1と規格化したとき、EPMAにより、前記基板または基体の表面直上の前記厚膜に含まれるPbの信号強度を測定した際、Pbの信号の相対強度が0.67以上であることを特徴とする酸化物超電導体厚膜。

【請求項4】

基板または基体の表面に、請求項1から3のいずれかに記載の酸化物超電導体厚膜が形成されていることを特徴とする酸化物超電導構造体。

【請求項5】

基板または基体の表面に形成されるBi、Pb、Sr、Ca、Cuを含む酸化物超電導体の厚膜の製造方法であつて、前記厚膜を作製する際、前記基板または基体の表面へ酸化物超電導体ペーストを260μm以上の膜厚になるよう塗布し、830～850℃の焼成温度で焼成することを特徴とする酸化物超電導体厚膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い臨界電流密度を有するBi、Pb、Sr、Ca、Cuを含む酸化物超電導体の厚膜、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

MgO、アルミナ、YSZなどの酸化物基板または酸化

物基板、並びにAg、Au、Pt、Niなどの金属基板または金属基板に、酸化物超電導体を膜状に形成して機能させることにより様々な応用製品が考案されている。

この酸化物超電導体を膜状に形成する方法として、酸化物超電導体粉末である酸化物超電導合成粉に適当な有機バインダーを添加してペースト状にした後、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、スプレー法等を用いて前記基板または基体の表面に塗布し焼成して、多結晶体の酸化物超電導体の厚膜を形成させる手法が試みられている。

【0003】

この酸化物超電導体の厚膜を形成させる手法は、高価な単結晶基板や、PVD、CVDなどに代表される高真空系を必要とする大掛かり、かつ高価な装置を必要としないことより、製造コストの面で非常に安価、有利であり、実用化に最も近い手法であると考えられている。

従来、この厚膜を形成させる酸化物超電導体材料としては、Y₁Ba₂Cu₃O_xの組成を有するYBCO系、Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_yの組成を有するBi2212系、(Bi、Pb)_{2+a}Sr₂Ca₂Cu₃O_z (但し、0<a<0.5が一般的である、以下同じ。)の組成を有するBi2223系が主に試みられてきた。

ここで酸化物超電導体の厚膜を実用的な製品に応用する場合、液体窒素温度において臨界電流密度(以下、Jcと記載する。)は、3,500A/cm²以上、が求められる。

この観点から、上述した酸化物超電導体の従来の技術について簡単に説明する。

【0004】

例えば、Y₁Ba₂Cu₃O_xを含む酸化物超電導体厚膜(以下、厚膜と記載する。)は、液体窒素温度においてJcとして数百A/cm²が得られている。臨界電流値(以下、Icと記載する。)については、幅5mm、厚さ100μmの厚膜試料により数A程度が得られている。

しかし、Y₁Ba₂Cu₃O_xは、酸化物超電導体の厚膜すなわち多結晶体の形態をとった場合、結晶方位が揃い難いため、上記以上のJcを得ることが困難である。

【0005】

また、例えば、Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_yを含む厚膜は、液体窒素温度においてJcとして6000A/cm²が得られ、Icについては、幅5mm、厚さ50μmの厚膜試料により約10～15Aが得られている等、有望な材料である。

しかしこの材料は、より高いIcを得るために試料膜厚を厚くしていくと、超電導特性が急激に低下してしまう。その結果、膜厚を厚くすればするほど、厚膜全体として平均化したJcの値は低下していき、例えば、幅5mm、厚さ100μmの厚膜を作製してもIcは20A程度であり、Jcでは約4000A/cm²まで低下し

てしまう。そして、これ以上、膜厚を厚くしても J_c はそれに比例して大きくならぬ、逆に平均化した J_c は低下の一途を辿ってしまう。

【0006】

また、例えば、 $(Bi, Pb)_{2+a}Sr_2Ca_2Cu_3O_z$ を含む厚膜は、現在迄のところ厚さ $100\mu m$ の厚膜試料が製造され、液体窒素温度において J_c として数百 A/cm^2 、 I_c として、幅 5 mm の試料により数 A 程度が得られている。ところが、この厚膜の示す J_c は、同様の $(Bi, Pb)_{2+a}Sr_2Ca_2Cu_3O_z$ を含むバルク体が有する J_c の値から期待される値の $1/10$ 程度である。さらに、より高い I_c を得るために厚膜の膜厚を $100\mu m$ 以上に厚くしていくと、前記焼成の際に、酸化物超電導体が基板または基体の表面より剥がれてしまうため、 $(Bi, Pb)_{2+a}Sr_2Ca_2Cu_3O_z$ を含む酸化物超電導体は、厚膜用材料として困難視されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上述の状況より、本発明が解決しようとする課題は、高い J_c および I_c を有する酸化物超電導体の厚膜と、その製造方法とを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る、課題を解決するための第1の手段は、基板または基体の表面に形成される Bi, Pb, Sr, Ca, Cu を含む酸化物超電導体の厚膜であって、

前記厚膜の膜厚が $130\mu m$ 以上であることを特徴とする酸化物超電導体厚膜である。

【0009】

基板または基体の表面に形成される Bi, Pb, Sr, Ca, Cu を含む酸化物超電導体の厚膜の膜厚を $130\mu m$ 以上とすることで、厚膜の有する J_c および I_c を大きく向上させることができた。

【0010】

第2の手段は、基板または基体の表面へ酸化物超電導合成粉を塗布し、これを焼成して形成される Bi, Pb, Sr, Ca, Cu を含む酸化物超電導体の厚膜であって、

前期塗布された酸化物超電導合成粉に含有されていた Pb の 30 wt\% 以上が、前記厚膜中に保持されていることを特徴とする酸化物超電導体厚膜である。

【0011】

上記の構成を有し、基板または基体の表面に形成される Bi, Pb, Sr, Ca, Cu を含む酸化物超電導体の厚膜は、高い J_c および I_c を有していた。

【0012】

第3の手段は、基板または基体の表面に形成される Bi, Pb, Sr, Ca, Cu を含む酸化物超電導体の厚膜であって、

$Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.85 : 0.35 : 1.90 : 2.05 : 3.05$ のモル比を有する酸化物超電導合成粉を $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、 100 時間焼成した後、 CIP を用いて $3\text{トン}/cm^2$ の圧力で圧縮し、さらに $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、 100 時間焼成して $(Bi, Pb)_{2+a}Sr_2Ca_2Cu_3O_z$ (但し、 $0 < a < 0.5$) を含む酸化物超電導体のバルク体を調製し、EPMAにより、そのバルク体中心部に含まれる Pb の信号強度を測定し、その信号強度を 1 と規格化したとき、

EPMAにより、前記基板または基体の表面直上の前記厚膜に含まれる Pb の信号強度を測定した際の、 Pb の信号の相対強度が 0.67 以上であることを特徴とする酸化物超電導体厚膜である。

【0013】

上記の構成を有し、基板または基体の表面に形成される Bi, Pb, Sr, Ca, Cu を含む酸化物超電導体の厚膜は、高い J_c および I_c を有していた。

【0014】

第4の手段は、基板または基体の表面に、第1から第3の手段のいずれかに記載の酸化物超電導体厚膜が形成されていることを特徴とする酸化物超電導構造体である。

【0015】

上記の構成により、高い J_c および I_c を有する酸化物超電導構造体を、安価な製造コストで得ることができた。

【0016】

第5の手段は、基板または基体の表面に形成される Bi, Pb, Sr, Ca, Cu を含む酸化物超電導体の厚膜の製造方法であって、

前記厚膜を作製する際、前記基板または基体の表面へ酸化物超電導体ペーストを $260\mu m$ 以上の膜厚になるよう塗布し、 $830\text{ }^\circ\text{C}$ ～ $850\text{ }^\circ\text{C}$ の焼成温度で焼成することを特徴とする酸化物超電導体厚膜の製造方法である。

【0017】

上記の製造方法を採ることにより、 $130\text{ m}\mu$ 以上の膜厚を有する Bi, Pb, Sr, Ca, Cu を含む酸化物超電導体の厚膜を製造することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明者は、高い J_c 、 I_c を有する酸化物超電導体の厚膜を得るために、 Bi, Pb, Sr, Ca, Cu を含む酸化物超電導合成粉を調製し、有機バインダーおよび溶媒を添加してペースト状にした後、基板または基体の表面に塗布して、塗布されたペーストの焼成温度と、基板または基体の表面よりの剥がれとの関係について検討をおこなった。その結果、従来行われている $850\text{ }^\circ\text{C}$ を超える温度で焼成を実施すると、 $(Bi, Pb)_{2+a}Sr_2Ca_2Cu_3O_z$ の結晶成長速度が大きいため、厚膜の、基板および基板表面方向への成長が急激に進行し、この結果、基板または基体の表面よりの剥がれが引

き起こされることを解明した。

【0019】

そこで本発明者は、上述の剥がれを抑制するために試行錯誤を重ねた結果、 $(\text{Bi}, \text{Pb})_{2+\alpha} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_7$ 厚膜を、従来の焼成温度より低い温度である 830~850°C、より好ましくは 835~840°C の範囲で焼成することにより、130 μm 以上の厚膜を基板または基体の表面に成膜しても剥がれが起きないばかりか、厚膜の J_c および I_c が大きく増加することを見出した。

【0020】

以下、Bi、Pb、Sr、Ca、Cu を含む酸化物超電導体の厚膜の例として、基板または基体の表面に塗布された Bi、Pb、Sr、Ca、Cu を含む酸化物超電導合成粉のペースト（以下、超電導ペーストと記載する。）を焼成して得られた厚膜を例として説明する。

【0021】

Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の各種粉末を、所望のモル比となるように秤量し混合する。このとき CaCO_3 は CaO または Ca(OH)_2 でもよい。また、湿式共沈法等にて Bi、Pb、Sr、Ca、Cu の各元素を所望のモル比になるよう調製した原料を使用してもよい。

次に、この混合粉を仮焼し仮焼粉を得る。仮焼条件は 600°C~1000°C より好ましくは 750°C~850°C で、3 時間~50 時間である。

次に上記仮焼粉を、ジルコニアボールおよびトルエン等の有機溶媒とともにセラミックスポットに入れてボール粉碎をおこなう。この操作によって、仮焼粉を細かく粉碎して均一性を向上させるとともに、次の焼成工程において仮焼粉の熱的反応性を上げることができる。

【0022】

ボール粉碎が終了したスラリー状の仮焼粉を乾燥機で乾燥させる。

次に、乾燥後の仮焼粉を 750~850°C、3~50 時間の焼成条件で焼成後、上述したボール粉碎を行い、以降、この「焼成-ボール粉碎-乾燥」を 1~5 回（好ましくは 2~3 回）繰り返し超電導合成粉を調製した。調製された超電導合成粉を適宜な有機バインダーおよび有機ビヒクルと混合し、3 本ローラー等を用いて混練することにより超電導ペーストを得た。

【0023】

得られた超電導ペーストを、基板または基体の表面に各種の膜厚で塗布、乾燥させた後に焼成して、酸化物超電導体の厚膜試料とした。

厚膜試料の膜厚は、概ね、塗布された超電導ペーストの膜厚の 1/2 となるので、例えば 130 μm の膜厚を得るには 260 μm 程度、530 μm の膜厚を得るには 1060 μm 程度の厚みで超電導ペーストを塗布すればよい。

焼成条件は、焼成温度 830~850°C、より好ましくは 835~840°C で、焼成時間は 50~100 時間とした。

焼成後の厚膜試料へ、CIP（冷間静水圧プレス）装置を用いて 2~3 トン/ cm^2 の圧力で圧縮を行った。これは焼成により生成した $(\text{Bi}, \text{Pb})_{2+\alpha} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_7$ の板状結晶を、超電導電流が流れやすい a-b 面を通電方向にそろえるように配向させるためである。

10 加圧・圧縮後の厚膜試料を、再度、焼成温度 830~850°C、より好ましくは 835~840°C、焼成時間は 50~100 時間で焼成した。

【0024】

すると 100 μm 以上の膜厚を有する厚膜試料であっても、焼成後に基板または基体の表面より剥がれを起こすことがなく、膜厚 1000 μm 程度を有する厚膜試料まで調製することが可能となった。

この結果、本実施の形態においては膜厚 30~530 μm を有する 11 種類の $(\text{Bi}, \text{Pb})_{2+\alpha} \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_7$ 厚膜試料を調製した。

【0025】

この 11 種類の厚膜試料が示した超電導特性の J_c 、 I_c について、図 1、図 2 (a) (b) を参照しながら説明する。

図 1 は、11 種類の厚膜試料の膜厚と J_c 、 I_c との測定結果とを表した表であり、図 2 (a) は、図 1 の結果を縦軸に厚膜試料の J_c (A/cm^2) をとり、横軸に厚膜試料の焼成後の膜厚 (μm) をとて示したグラフであり、図 2 (b) は、図 1 の結果を縦軸に厚膜試料の I_c (A) をとり、横軸に厚膜試料の膜厚 (μm) をとて示したグラフである。

尚、厚膜試料の J_c 、 I_c 測定は、厚膜試料に銀ベーストを用いて電極を設け、液体窒素により 77 K に冷却して、4 端子法（通電法）にて I_c を測定し、次に測定された I_c と試料の断面積より J_c を算出しておこなった。

【0026】

図 1 および図 2 (a) より明らかなように、基板または基体の表面に形成された厚膜の膜厚が 110 μm 以下の場合、厚膜試料の J_c は膜厚の増加とともに漸増するがその値は、30 μm で $400 \text{ A}/\text{cm}^2$ 程度、110 μm で $1000 \text{ A}/\text{cm}^2$ 程度である。ところがこれより膜厚が厚くなると J_c の値は大幅に増加し、130 μm で $3850 \text{ A}/\text{cm}^2$ 程度、270 μm で $7000 \text{ A}/\text{cm}^2$ 程度に達する。

膜厚がこれ以上厚くなても J_c の増加はみられず、むしろ漸減傾向がみられたが、膜厚 530 μm においても $6200 \text{ A}/\text{cm}^2$ を示した。

【0027】

50 一方、図 1 および図 2 (b) より明らかなように、厚膜

試料の I_c は、厚膜の膜厚が $110 \mu\text{m}$ 以下の場合、膜厚の増加とともに漸増し、 $30 \mu\text{m}$ で 0.6 A 程度、 $110 \mu\text{m}$ で 5.5 A 程度である。ところがこれより膜厚が厚くなると I_c の値は大幅に増加し、 $130 \mu\text{m}$ で 2.5 A 程度、 $270 \mu\text{m}$ で 9.5 A 程度に達し、さらに膜厚の増加とともに増加を続け、 $530 \mu\text{m}$ で 16.5 A 程度に達した。

【0028】

次に、調製した 11 種類の厚膜試料より、膜厚 $85 \mu\text{m}$ 、 $110 \mu\text{m}$ 、 $130 \mu\text{m}$ 、 $180 \mu\text{m}$ 、 $270 \mu\text{m}$ および $530 \mu\text{m}$ の 6 種類の厚膜試料を選択し、その厚膜を剥がして採取し厚膜中に含まれる Pb 濃度について ICP による定量分析を行い、同時に、超電導ペーストとして用いた超電導合成粉の Pb 濃度についても ICP による定量分析を行った。

この結果について、図 8 を参照しながら説明する。

図 8 は、縦軸に、超電導ペーストとして用いた超電導合成粉の Pb 濃度と厚膜試料に含まれる Pb 濃度とから算出した、超電導合成粉から厚膜試料中への Pb の保持割合をとり、横軸に、厚膜試料の膜厚値をとったグラフである。

【0029】

図 8 より、厚膜試料の膜厚値が $110 \mu\text{m}$ 以下の場合は、Pb の保持割合が 20 % 未満であることが判明した。これに対し、膜厚値が $130 \mu\text{m}$ の場合は、Pb の保持割合が 30 % を超え、その後、膜厚値の増加とともに Pb の保持割合も増加していくことが判明した。

【0030】

更に、膜厚 $85 \mu\text{m}$ 、 $110 \mu\text{m}$ 、 $130 \mu\text{m}$ 、 $180 \mu\text{m}$ 、 $270 \mu\text{m}$ および $530 \mu\text{m}$ の 6 種類の厚膜試料に対し、EPMA を用いて、厚膜中に含まれる Pb 濃度について膜厚方向の線分析を行った。

この結果について、図 3 を参照しながら説明する。

図 3 は、縦軸に、厚膜試料の膜厚方向に含まれる Pb の信号の相対強度をとり、横軸に、厚膜試料における膜厚方向の位置を示したグラフである。

ここで、前記 Pb の信号の相対強度は、以下の方法により求めた。

【0031】

まず、 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の各粉末を、 $1.85 : 0.35 : 1.90 : 2.05 : 3.05$ のモル比となるように秤量し混合して混合粉とした。

この混合粉を、大気雰囲気下で 780°C 、10 時間仮焼して仮焼粉とした。

この仮焼粉と、粉碎メディアとしてのジルコニアボール、溶媒としてのトルエンと共にとともにセラミックスポットに入れて、回転台にセットしボール粉碎をおこない、ボール粉碎が終了したスラリー状の仮焼粉を乾燥機で乾燥させた。

この乾燥が完了した仮焼粉を、再度、大気雰囲気下で 780°C 、10 時間焼成した後、ボール粉碎し、乾燥させた。尚、粉碎条件、乾燥条件は 1 回目と同条件で行った。

そしてこの「焼成-粉碎-乾燥」の一連の操作を 3 回行って、超電導合成粉を得た。

【0032】

上記の工程で得られた超電導合成粉を、 850°C 、10 時間焼成した後、CIP を用いて 3 トン/ cm^2 の圧力で圧縮し、さらに 850°C 、100 時間焼成して $(\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x)$ の組成を有する直径 25 mm 、厚さ 1.5 mm の酸化物超電導体のバルク体を調製した。このバルク体の一例は、密度約 5.1 g/cm^3 、 J_c 約 5000 A/cm^2 を示した。

前記バルク体中心部に含まれる Pb の信号強度を EPMA により測定し、その信号強度を 1 と規格化する。

一方、厚膜試料において基板または基体の表面直上の位置を $0 \mu\text{m}$ とし、そこから厚膜表面への距離をもって厚膜中の位置を示し、その各位置に含まれる Pb の信号強度を EPMA により測定し、規格化した前記バルク体の信号強度との相対強度を算出して求めた。

尚、前記バルク体と前記厚膜試料との EPMA 測定における測定条件を一致させるため、両試料は同時に測定することが好ましい。

さらに、図 3 において、前記厚膜試料のうち、膜厚 $85 \mu\text{m}$ の試料は実線で、 $110 \mu\text{m}$ の試料は破線で、 $130 \mu\text{m}$ の試料は太実線で、 $180 \mu\text{m}$ の試料は太一点鎖線で、 $270 \mu\text{m}$ の試料は太二点鎖線で、 $530 \mu\text{m}$ の試料は太破線で示した。

【0033】

図 3 の結果より明らかなように、膜厚の薄い厚膜試料の場合、厚膜の表面のみならず、最も基板または基体の表面に近い深部においても、Pb の信号強度が低下していることが判明した。

例えば、膜厚 $85 \mu\text{m}$ の厚膜試料の場合、Pb の信号強度は最も高いところでも 0.26 であり、膜厚 $110 \mu\text{m}$ の厚膜試料の場合、Pb の信号強度は最も高いところでも 0.38 であった。

【0034】

これに対し、膜厚の厚い厚膜試料の場合、基板または基体の表面に近い深部において、Pb の信号強度が高いのみならず、厚膜表面へ向かっても Pb の信号強度の低下が緩やかなことも判明した。

例えば、膜厚 $130 \mu\text{m}$ の厚膜試料の場合、Pb の信号強度は基板直上で、最も高い 0.67 であり、 $65 \mu\text{m}$ 程度まで 0.55 程度の Pb の信号強度を維持している。膜厚 $180 \mu\text{m}$ の厚膜試料の場合、Pb の信号強度は最も高いところで 0.78 であり、 $120 \mu\text{m}$ 程度まで 0.75 程度の Pb の信号強度を維持している。膜厚 $270 \mu\text{m}$ の厚膜試料の場合、Pb の信号強度は最も高

9

いところで0.9であり、220μm程度まで0.75程度のPbの信号強度を維持している。膜厚530μmの厚膜試料の場合、Pbの信号強度は最も高いところで0.97であり、500μm程度まで0.7程度のPbの信号強度を維持している。

【0035】

尚、上記の各厚膜試料においてPbの信号強度と並行してCuの信号強度も測定したが、Cuの信号強度は各厚膜試料の各位置にわたって、ほぼ一定の信号強度を示した。

【0036】

以上のことより、厚膜試料の膜厚が薄いほど、焼成時にPbが失われる程度が大きく、膜厚が厚くなるに従つて、Pbが失われる程度が抑えられていることが判明した。すなわち厚膜試料の膜厚が厚くなるに従つて厚膜試料表面からのPbの揮発が抑えられ、超電導特性に大きな影響を及ぼすPbが失われたことに起因する組成ずれが抑えられることにより、厚膜試料のJcおよびIcが大幅に増加したものと考えられる。

【0037】

さらに、当初は、厚膜の基板または基体の表面よりの剥がれ抑止を目的としていた830～850℃の焼成条件も、Pbが揮散により失われるのを抑制するという観点においてPbの熱的活性を低下させるという意味で効果的であった。そして、このPbの熱的活性を低下させる効果と、膜厚を厚くする効果とが相乗的に作用することにより、厚膜よりPbが揮散により失われるのを抑制し、超電導組成からの組成ずれを抑制していると考えられる。

【0038】

この結果、Jcが3800A/cm²以上、Icが25A以上の厚膜を得ることができたが、これらの厚膜は実用的な酸化物超電導体厚膜として多様な用途に適用可能であり、基板または基体の表面に、この酸化物超電導体厚膜が形成されている酸化物超電導構造体は、例えば電流リード、磁気シールド等の用途に適用可能であると考えられる。

【0039】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例)

Bi₂O₃、PbO、SrCO₃、CaCO₃、CuOの各粉末を、1.85:0.35:1.90:2.05:3.05のモル比となるように秤量し混合して混合粉とした。

この混合粉を、大気雰囲気下で780℃、10時間仮焼して仮焼粉とした。

この仮焼粉と、粉碎メディアとしてのジルコニアボール、溶媒としてのトルエンと共にともにセラミックスボールに入れて、回転台にセットしボール粉碎をおこな

10

い、ボール粉碎が終了したスラリー状の仮焼粉を乾燥機で乾燥させた。

この乾燥が完了した仮焼粉を、再度、大気雰囲気下で780℃、10時間焼成した後、ボール粉碎し、乾燥させた。尚、粉碎条件、乾燥条件は1回目と同条件で行った。

そしてこの「焼成-粉碎-乾燥」の一連の操作を3回行って、超電導合成粉を得た。

【0040】

10 得られた超電導合成粉へ、有機バインダーとしてエチルセルロース、有機ビヒカルとしてフタル酸ジブチルを加え3本ローラーを用いて混練することにより超電導ペーストを調製した。

調製した超電導ペーストを、長さ50mm、幅5mm、厚さ1mmのMgO多結晶基板へ1060μmの厚みで塗布し、乾燥させた後、焼成温度835～840℃、100時間の焼成をおこなった。

次に、焼成後の厚膜試料へCIPを用いて、3トン/cm²の圧力で加圧を行い、統いて、焼成温度835～840℃、100時間の焼成をおこなった。

20 この結果、530μmの膜厚を有する(Bi、Pb)₂₊₃Sr₂Ca₂Cu₃O₇の厚膜試料が得られた。

【0041】

得られた厚膜試料に銀ペーストを用いて電極を設け、液体窒素により77Kに冷却して、4端子法(通電法)にてIcを測定した。次に測定されたIcと試料の断面積よりJcを算出した。

その結果、この厚膜試料のIcは165A、Jcは6226A/cm²を示した。

【0042】

(比較例1)

実施例で調製したのと同様の超電導ペーストを、実施例と同様に、長さ50mm、幅5mm、厚さ1mmのMgO多結晶基板へ180μmの厚みで塗布し、乾燥させた後、焼成温度835～840℃、100時間の焼成をおこなった。次に、焼成後の厚膜試料へCIPを用いて3トン/cm²の圧力で加圧を行い、統いて、焼成温度835～840℃、100時間の焼成をおこなった。この結果、90μmの膜厚を有する(Bi、Pb)₂₊₃Sr₂Ca₂Cu₃O₇の厚膜試料が得られた。得られた厚膜試料のJcは700A/cm²、Icは3.15Aであった。

【0043】

一方、超電導ペーストを調製する途中で得られる超電導合成粉を用い、焼成温度835～840℃、100時間の焼成をおこなって、超電導ペーストと同じ原料組成を有する、直径25mm、厚さ1.5mm、密度約5.1g/cm³のバルク体試料を調製した。このバルク体試料のJcは、約5000A/cm²であった。

50 【0044】

11

ここで、調製された厚膜試料の厚膜を剥がして採取し厚膜中に含まれる各元素の濃度についてICPによる定量分析を行い、同時に、バルク体試料中の各元素の濃度についてもICPによる定量分析を行った。

この分析結果について、図6を参照しながら説明する。但し、図6の表において、Bi、Pb、Sr、CaおよびCuの各元素についてのバルク体試料の定量結果を1として規格化し、それに対する厚膜試料中の各元素の定量結果を算出して記載している。

【0045】

図6の結果より、厚膜試料とバルク体試料とを比較すると、厚膜試料においてはPbが際立って減少していることが判明した。

【0046】

次に、EPMAにより厚膜試料中のPb濃度について膜厚方向の線分析試験を行い、その結果を図7に示した。図7のグラフにおいて、縦軸は、EPMA測定におけるPbの信号強度の値を示す。横軸は、EPMAプローブの走査位置を示し、基板と厚膜試料との界面の位置は約43μmであり、厚膜表面の位置は約136μmである。

【0047】

図7の結果より、厚膜試料においてPb濃度は基板直上で高く、表面へ向かって減少していることが判明した。

【0048】

この図6、7の結果より、比較例の厚膜試料では焼成工程において、主に厚膜の表面に近い部分より(Bi、Pb)2+Sr2Ca2Cu3Oz結晶よりPbが失われ、結果として超電導組成からの組成ずれを起こす。そしてこの超電導組成からの組成ずれが、バルク体に較べ厚膜試料のJcが低下する原因であると考えられる。

【0049】

(比較例2)

Bi2O3、SrCO3、CaCO3、CuOの各粉末を、2:2:1:2のモル比となるように秤量し混合して混合粉とした。

この混合粉を、大気雰囲気下で800℃、50時間、仮焼して仮焼粉とした。

この仮焼粉へ、実施例と同様にして「焼成-粉碎-乾燥」の一連の操作を3回行って、Bi2Sr2Ca1Cu2Oyの超電導合成粉を得た。

得られた超電導合成粉を、実施例と同様に混練することによりBi2Sr2Ca1Cu2Oyの超電導ペーストを得た。

【0050】

調製した超電導ペーストを、長さ50mm、幅5mm、厚さ1mmのMgO多結晶基板へ65μm、130μm、170μm、210μm、260μmおよび390μmの6種類の厚みに塗布し、乾燥させた後、焼成温度890℃、10分間の焼成をおこなって部分溶融させ、

12

さらに焼成温度800℃まで10時間かけて徐冷を行い組織の結晶化を行った。

この結果、50μm、100μm、130μm、160μm、200μmおよび300μmの膜厚を有する6種類のBi2Sr2Ca1Cu2Oyの厚膜試料が得られた。

【0051】

この厚膜試料のJcおよびIcを実施例と同様に測定した。

10 その結果について、図4、図5(a) (b)を参照しながら説明する。

図4は、6種類の厚膜試料の膜厚とJc、Icとの測定結果とを表した表であり、図5(a)は、図4の結果を縦軸に厚膜試料のJc(A/cm²)をとり、横軸に厚膜試料の膜厚(μm)をとって示したグラフであり、図5(b)は、図4の結果を縦軸に厚膜試料のIc(A)をとり、横軸に厚膜試料の膜厚(μm)をとって示したグラフである。尚、比較のため、図5(a) (b)において本発明に係る厚膜試料の実施例における測定結果を20 1点鎖線で並記した。

【0052】

図4および図5(a)より明らかなように、MgO基板に形成された厚膜の膜厚が50μmの場合、厚膜試料のJcは6000A/cm²を示したが、膜厚の増加とともにJcの値は急減し続け、膜厚が300μmの場合、厚膜試料のJcは2067A/cm²となった。

【0053】

一方、図4および図5(b)より明らかなように、厚膜試料のIcは、厚膜の膜厚が50μmにおいて15Aを示したが、膜厚の増加とともに漸増するのみで、膜厚300μmにおいても31Aであった。

【0054】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明は、高いJcとIcとを有する酸化物超電導体の厚膜を得るために、基板または基体の表面へBi、Pb、Sr、Ca、Cuを含む酸化物超電導体であって、膜厚が130μm以上であることを特徴とする厚膜を形成し、実用領域に到達するJcとIcとを有する酸化物超電導体の厚膜を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る厚膜試料の膜厚とJc、Icの測定結果を示した表である。

【図2】本発明に係る厚膜試料の膜厚とJc、Icとのグラフである。

【図3】本発明に係る厚膜試料の膜厚方向におけるPb濃度の線分析測定結果を示したグラフである。

【図4】比較例に係る厚膜試料の膜厚とJc、Icの測定結果を示した表である。

【図5】比較例に係る厚膜試料の膜厚とJc、Icとのグラフである。

13

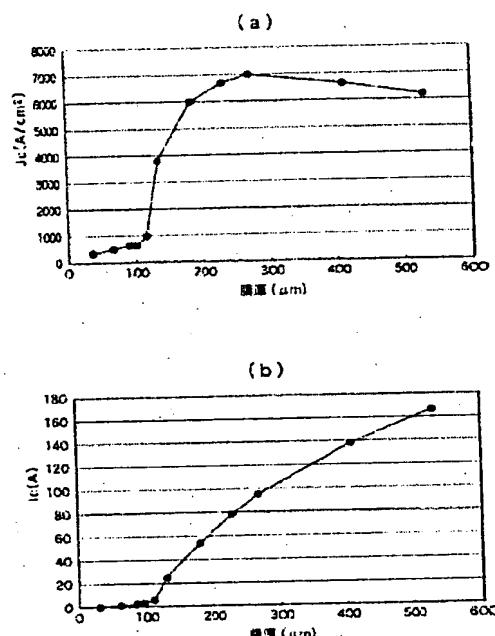
【図6】バルク体試料と、従来の技術に係る厚膜試料上の構成元素の分析結果を示した表である。

【図7】比較例に係る厚膜試料におけるPbの膜厚方向

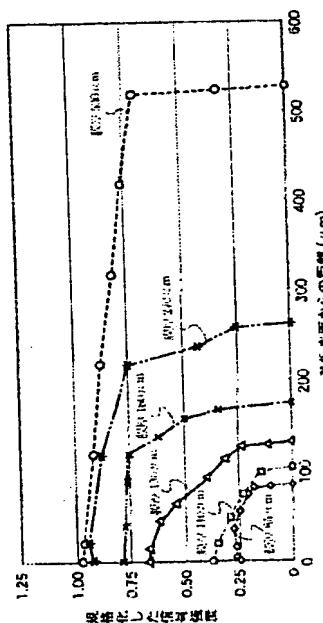
【図1】

膜厚(μm)	J_c (A/cm ²)	I_c (A)
30	400	0.6
60	533	1.6
85	682	2.9
95	674	3.2
110	1000	5.5
130	3846	25
160	6000	54
230	6783	78
270	7037	95
410	6583	137
530	6228	165

【図2】



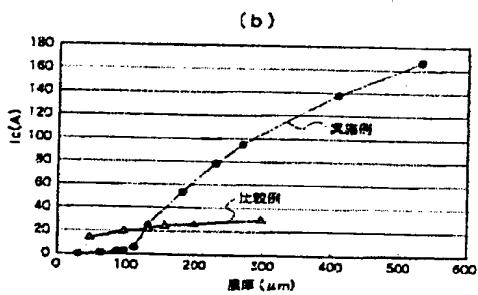
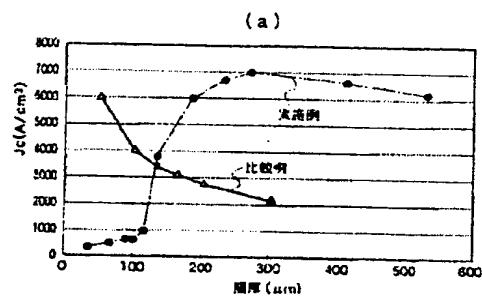
【図3】



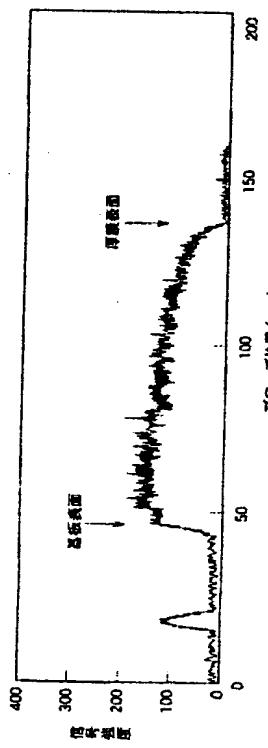
【図4】

膜厚(μm)	J_c (A/cm ²)	I_c (A)
50	6000	15
100	4000	20
130	3385	22
160	3125	25
200	2700	27
300	2667	31

【図5】



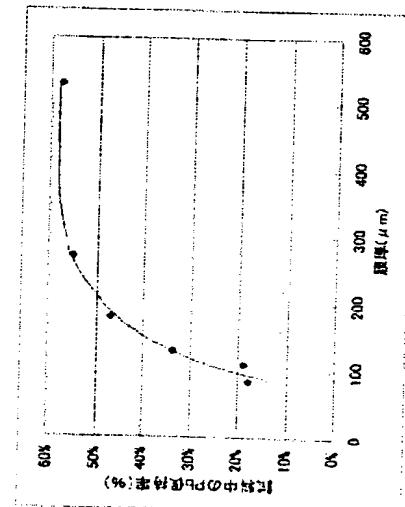
【図7】



【図6】

	Bi	Pb	Sr	Ca	Co
パレク体試料	1	1	1	1	1
厚膜試料	0.97	0.13	1.04	1.01	1.00

【図8】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	H 0 1 L 39/24	H 0 1 L 39/24	B	テーマコード(参考)
H 0 1 L 39/24					
(72)発明者 川原 正和					
東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同和鉱業株式会社内					
(72)発明者 市川 路晴					
神奈川県横須賀市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内					
(72)発明者 門 裕之					
神奈川県横須賀市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内					
(72)発明者 渋谷 正豊					
神奈川県横須賀市長坂2-6-1 財団法人電力中央研究所 横須賀研究所内					
Fターム(参考)	4G047 JA03 JC10 KB01 KB13 KB17 KD04 LB01				
	4G048 AA05 AB06 AC04 AD02 AE05				
	4M113 AD36 AD37 BA23 BA24 BA25 BA29 BA30 CA34 CA35 CA44				
	5G321 AA05 AA06 CA22 DB12				